

11.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 9 2 4 9 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 9 2 4 9 7]

出 願 人 呉羽化学工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 04 JAN 2005

WIPO

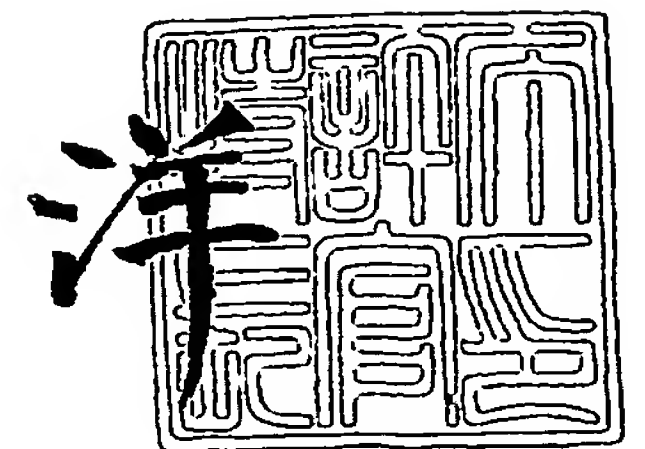
PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 1 5 6 9 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 P06079
【提出日】 平成15年11月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/00
B29C 49/06
C08L 67/00

【発明者】
【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社内
【氏名】 山根 和行

【発明者】
【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社内
【氏名】 加藤 良

【発明者】
【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社内
【氏名】 若松 明子

【特許出願人】
【識別番号】 000001100
【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100077757
【弁理士】
【氏名又は名称】 猿渡 章雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100078765
【弁理士】
【氏名又は名称】 波多野 久

【選任した代理人】
【識別番号】 100078802
【弁理士】
【氏名又は名称】 関口 俊三

【選任した代理人】
【識別番号】 100122253
【弁理士】
【氏名又は名称】 古川 潤一

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 070461
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

主原料樹脂層に加え、脂肪族ポリエステル樹脂の少なくとも一層を含む積層構造を有する成形物を破碎し、該破碎物を加湿雰囲気中に貯蔵して脂肪族ポリエステル樹脂（層）の水分量が 0.5 重量%以上となるように調整し、その後、該破碎物をアルカリ水で洗浄して脂肪族ポリエステル樹脂層を取り除いて、主原料樹脂層を回収する積層成形物のリサイクル方法。

【請求項 2】

脂肪族ポリエステル樹脂（層）の水分量を 1 重量%以上に調整した後にアルカリ水溶液洗浄を行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

加湿雰囲気への貯蔵が水への浸漬により行われる請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

該破碎物を、1～3 重量%の苛性ソーダ水溶液で、70～90℃の条件により洗浄する請求項 1～3 のいずれかに記載の主原料樹脂層を回収するリサイクル方法。

【請求項 5】

脂肪族ポリエステル樹脂がグリコール酸系重合体からなる請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

主原料樹脂が PET 樹脂である請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

積層成形物が、主原料樹脂層、脂肪族ポリエステル樹脂層、主原料樹脂層の順序に積層された構造を有する請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】積層成形物のリサイクル方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、主原料樹脂層に加えて、脂肪族ポリエステル樹脂、特にグリコール酸系重合体、の層を含む積層成形物、特にボトル、の（主原料樹脂の）リサイクル方法に関する。なお、本明細書において「ボトル」の語は、内容量に比べて口径の比較的小さい狭義あるいは通常の用法における「ボトル」に止まらず、広く内容物を収容するために用いる中空成形容器の意義に用いている。本発明の効果が、成形物ないし容器の厳密な形状に制約されないことは、以下の記載より容易に理解されよう。

【背景技術】

【0002】

樹脂成形物は、いうまでもなく現代社会において、幅広い用途に用いられている。単層樹脂では要求特性が満たされないときには、複数の樹脂の積層体が用いられている。なかでも、樹脂製ボトルは、軽量であることや、透明で中身が良く見えることなどから飲料水、調味料、食用油、アルコール性飲料、燃料、洗剤などさまざまな液状物の容器として広くかつ大量に利用されている。特に、いわゆるペットボトル（すなわち、ポリエステル樹脂製ボトル）、なかでもPET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂製ボトル、については然りである。

【0003】

しかし昨今の環境への負荷低減やごみの減量という都市問題などから、大量に使用される樹脂成形物、特にボトルについては、リサイクルされることが求められるようになってきている。リサイクルには、焼却による熱エネルギー回収型、モノマーへ戻すケミカルリサイクル型、破碎および精製工程を経て樹脂原料へ戻す原料型、再びボトルとして再利用するリターナブル型などがあるが、特にペットボトルの場合は破碎および精製工程を経て樹脂原料へ戻す原料型が採用され、回収された樹脂原料は繊維等へ再利用されることが多い。

【0004】

他方、昨今、ボトルにおいても、中身の保存性向上のため、炭酸ガスや酸素ガスの透過性を押さえることが要求されてきている。これらを改良する技術として、ガスバリア性のコーティングやガスバリア性の樹脂層を中間層に配置する多層化などが提案されている。

【0005】

このようなガスバリア性のコーティングやガスバリア性の樹脂層を中間層に配置する多層化などを施されたPETボトルの場合、PET樹脂原料と他の樹脂成分を十分に分別することが出来にくいと、リサイクル樹脂原料としての品質や安全性に支障をきたす可能性がある。

【0006】

また、例えばビールのように内容物の劣化を防止するため、あるいは意匠的效果を出すため等の目的で、着色されたペットボトルの利用も試みられてはいるが、色混じり等によるリサイクルの困難性から利用が制限されてきた。

【特許文献1】特願2002-146095号の明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、主原料樹脂層に加えて付加的な樹脂層を含む積層構造を有しながらリサイクル性に優れた、積層成形物、特にボトル、の（主原料樹脂の）効率的なリサイクル方法を提供することを目的とする。

【0008】

本発明者らは、付加的な樹脂層としてグリコール酸系重合体の層を設けることが上述の目的の達成のために極めて有効であることを見出して特許文献1にかかる出願を既に行っ

ている。本発明は、特許文献1におけるボトルのリサイクル方法の改良に関するものである。

【0009】

すなわち、特許文献1のボトルのリサイクル方法は、主原料樹脂層に加えて、グリコール酸系重合体の少なくとも一層を含む積層構造を有するボトルを破碎した後、破碎物を、アルカリ水にて洗浄することにより、グリコール酸系重合体層を取り除いて、主原料樹脂を回収することを特徴とするものであった。

【0010】

本発明等の研究によれば、アルカリ水洗浄による、グリコール酸系重合体層の除去工程には誘導期間があり、予めグリコール酸系重合体層に一定量の水分を含有させておくと、該誘導期間を含む、グリコール酸系重合体層の除去工程が著しく短縮可能となることが見出された。この現象は、グリコール酸系重合体に限らず、ポリ乳酸など他の脂肪族ポリエステル樹脂にも見られる。

【0011】

本発明の積層成形物のリサイクル方法は、このような知見に基づくものであり、主原料樹脂層に加え、脂肪族ポリエステル樹脂の少なくとも一層を含む積層構造を有する成形物を破碎し、該破碎物を加湿雰囲気中に貯蔵して脂肪族ポリエステル樹脂（層）の水分量が0.5重量%以上となるように調整し、その後、該破碎物をアルカリ水で洗浄して脂肪族ポリエステル樹脂層を取り除いて、主原料樹脂層を回収することを特徴とするものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

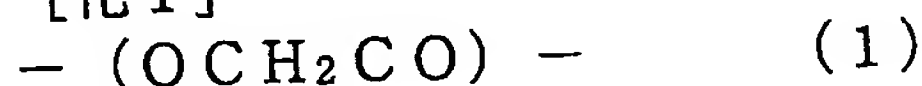
本発明法は、主原料樹脂層に加えて積層成形物を構成する他の層の構成樹脂として、ポリ乳酸、アルキレングリコールとアルキレンジカルボン酸の重縮合物、ポリカプロラクトン、ポリγヒドロキシブタン酸等を含む脂肪族ポリエステル樹脂を一般的に用いることができるが、加水分解性ならびにガスバリアー性等の有用性の観点で、やはりグリコール酸系重合体を用いることが好ましい。

【0013】

(グリコール酸系重合体)

特許文献1にも記載したように、グリコール酸系重合体は下記(1)式で示される繰り返し単位を有する加水分解性のポリエステルである：

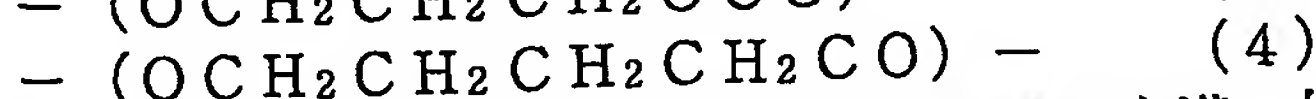
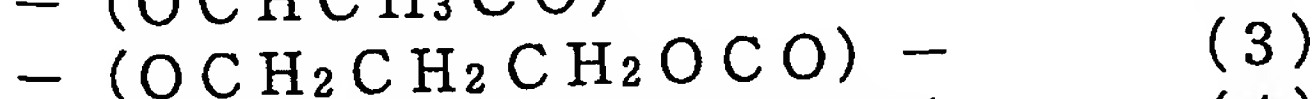
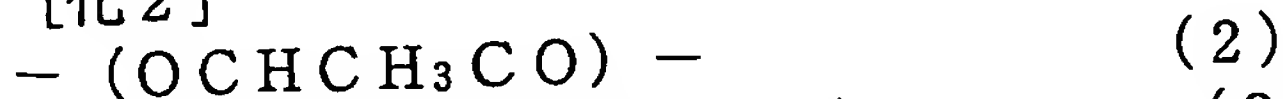
[化1]



【0014】

上記繰り返し単位のみからなるグリコール酸単独重合体(PGA)が好ましく用いられるほか、他の繰り返し単位を含むことも可能であるが、加水分解により主鎖が切断される構造が好ましい。好ましくはカルボン酸エステルおよび炭酸エステルを含むエステル構造など、特に加水分解のしやすさから脂肪族エステル構造が好ましい。その例としては、例えば以下のものが挙げられる：

[化2]



他の繰り返し単位構造の割合は50重量%未満、好ましくは30重量%未満、更に好ましくは15重量%未満である。

【0015】

(主原料樹脂)

脂肪族ポリエステル樹脂層とともに成形物を形成する主原料樹脂は、PET（すなわちポリエチレンテレフタレート）、ポリエチレンナフタレート(PEN)をはじめとするポリエステル、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)

)、ポリカーボネート (PC)、ポリスチレン (PS)、など多種多様な熱可塑性樹脂を用いることができる。特に脂肪族ポリエステル樹脂としてグリコール酸系重合体を用いた場合には、これら汎用樹脂に比べて、著しく大なるガスバリア性を有し、いずれの樹脂と積層した場合においても、ガスバリア性の改良されたボトルを形成できる。特にPETボトルが現在主流を占めており回収リサイクルを行う際の経済性、エネルギー消費量などからもPET樹脂を主原料とするボトルが好ましい。

【0016】

複数の樹脂を混合して用いることもできるが、リサイクル時に品質低下が起きやすいので単独原料を用いることが好ましい。また、着色することも可能だがリサイクル時に色混じりによる品質低下が起きやすいので単独原料を用いることが好ましい。

【0017】

主原料樹脂層中に脂肪族ポリエステル樹脂が少量含まれることもあるが、その量は好ましくは10重量%以下、更に好ましくは3重量%以下、最も好ましくは1重量%以下である。脂肪族ポリエステル樹脂を含む主原料樹脂層は、普通、主原料樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂などの混合樹脂の回収樹脂層として形成される場合である。脂肪族ポリエステル樹脂を実質上含まない樹脂原料を回収したい場合は、主原料樹脂中に脂肪族ポリエステル樹脂を含まないことが好ましい。

【0018】

(積層構造)

脂肪族ポリエステル樹脂層は、主としてボトルを形成する主原料樹脂層で構成される外層および内層の間に挟まれる中間層として形成されることが好ましい。中間層は一層でも多層でもかまわない。内外層の樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の構成比は積層成形物に求められる性能や品質によって任意に決定することができる。特に脂肪族ポリエステル樹脂としてグリコール酸系重合体を用い、積層成形物としてボトルを形成する場合は、良好なガスバリア性を付与しつつ、主原料樹脂のリサイクルを効率的にするために、主原料樹脂とグリコール酸重合体の重量比 (ほぼ厚さ比に相当する) が99/1~55/45、特に98/2~80/20、の範囲であることが好ましい。なおグリコール酸系重合体層は厚さが3 μ m以上として良好なガスバリア性を発揮させることが好ましい。ボトルの場合、主たる面積を占める胴部でこの厚さが維持されることが好ましく、底部あるいは、首部では、グリコール酸系重合体層が存在しない場合もある。また、回収樹脂層として主原料樹脂とグリコール酸系重合体の混合樹脂が用いられる場合もあるが、その場合の回収樹脂層中のグリコール酸系重合体の存在量は好ましくは50重量%以下、更に好ましくは30重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。グリコール酸系重合体を実質上含まない樹脂原料を回収したい場合は、回収樹脂層中にはグリコール酸系重合体を含まないことが好ましい。なお回収樹脂層を含む場合の積層構造は、例えば主原料樹脂/回収樹脂/脂肪族ポリエステル樹脂/主原料樹脂、主原料樹脂/脂肪族ポリエステル樹脂/回収樹脂などである。

【0019】

例えば主原料樹脂層と脂肪族ポリエステル樹脂層の間に、接着性樹脂層を適宜挿入することもできるが、リサイクル性に支障をきたす場合には使用しないことが好ましい。

【0020】

(リサイクル方法)

ボトルのリサイクルは、PETボトルで実際に行われており、そのシステムでは、洗浄、他の樹脂 (キャップや塩ビボトルなど) の選別後、ボトルを破碎ないし裁断した後、アルカリ洗浄を経て、PETレジンとして回収される。

【0021】

本発明によりボトルをはじめとする積層成形物をリサイクルする場合も、上記のPETボトルと同様のリサイクル工程を経由させることが好ましい。

【0022】

但し、本発明法においては、ボトルをはじめとする積層成形物をアルカリ水洗浄する工

程に先立って、積層成形物の破碎物を加湿雰囲気中に貯蔵して、脂肪族ポリエステル樹脂（層）の水分量が0.5重量%以上、好ましくは1.0重量%以上になるように調整する。加湿は、積層成形物破碎物を高湿度空気雰囲気中に置くことでも可能であるが、水中に浸漬することが最も簡便である。またこのような調湿は破碎前の状態でも加湿条件に保管することで可能な場合もあるが、破碎後の調湿のほうが確実に効率的である。加湿のための時間は、脂肪族ポリエステル樹脂の種類および雰囲気温度によっても異なるが、例えばグリコール酸系重合体を60℃の水中に浸漬する場合、例えば0.5重量%の水分量は、1時間、1.0重量%の水分量は2時間以上で達成される。このような加湿のための時間は、ボトルをはじめとする積層成形物の破碎という、一般に処理工場へ搬入後、すぐに行われる処理の後、注意を要するアルカリ水洗浄工程の待ち時間に行うことができ、アルカリ水洗浄工程の処理時間が短縮可能であり、従って、降温のアルカリを使う危険な作業時間を削減できる。

【0023】

上記により脂肪族ポリエステル樹脂層の水分量を0.5重量%以上、好ましくは1.0重量%以上、に調整した積層成形物の破碎物をアルカリ水洗浄に付す。アルカリ水洗浄は、例えば0.01～5規定のアルカリ洗浄液、好ましくは1～3重量%に濃度調整された苛性ソーダ水溶液を用い、20～100℃、好ましくは70～90℃で、行われる。

【0024】

（廃液処理）

脂肪族ポリエステル樹脂の加水分解により生じた脂肪族ポリエステル樹脂を含むアルカリ洗浄廃液は、脂肪族ポリエステル樹脂が自然界にも存在する有機酸であるため、中和後、そのまま排出することもできないわけではないが、活性汚泥処理により脂肪族ポリエステル樹脂を H_2O と CO_2 へ生分解してより生態系への負荷を軽減することが好ましい。活性汚泥処理は、従来のPETボトルリサイクル処理にも含まれていたものであり、本発明のボトルをはじめとする積層成形物リサイクル方法は、本質的に新たな設備投資等することなく実施することができる。わずかに活性汚泥処理の負荷が増大するだけである。

【0025】

（着色）

本発明の好ましい態様に従い脂肪族ポリエステル樹脂の層が着色されていることが好ましい。この場合、得られたボトルはカラーボトルであり、光線透過抑制により内容物の光劣化等を抑制することができる。脂肪族ポリエステル樹脂層は一様な着色をすることになるが、その上に任意の態様の着色層を付すことにより意匠効果を増大することもできる。着色剤は公知のさまざまなものを用い、所望の発色をさせることができるが、リサイクル後の環境負荷を考慮し、例えば赤色なら食紅のような生分解性の着色剤や顔料が好ましい。

【0026】

脂肪族ポリエステル樹脂層を着色することのもう一つの利点は、リサイクル時の洗浄回数や時間等を目視で決めることが可能となることである。つまり、脂肪族ポリエステル樹脂が残っていると固体状の着色樹脂が残るため容易に分別の不完全性が判断できる。これにより、リサイクル後の回収原料樹脂の品質管理が大幅に省力化できる。特に着色樹脂層の存在は、リサイクル時の分別を困難にするため、従来はリサイクルの阻害要因であったものであるが、本発明のリサイクル方法の場合は、全く逆である。

【0027】

以下、本発明の積層成形物のリサイクル法の有用性を判断する材料として、いくつかの実験例を提示する。

【0028】

〔実験例1〕

シリンダーを二つ有する射出成型機にそれぞれ、PET（ $IV=0.8$ ）とPGA（240℃、100/sの熔融粘度1500Pa·s）を投入し、PET/PGA/PETの三層のプリフォームを成型し、ブロー成型機にてボトルを製作した。

【0029】

得られたボトルを2cm角程度に破碎後、80℃、95%RHの雰囲気中に18時間、貯蔵した。PGA（層）を取出してカールフィッシャー水分計により水分量を測定したところ、1.2重量%であった。

【0030】

この破碎されたボトル片を、1.5%の苛性ソーダ水溶液中、85℃で、15分間洗浄した。濾別後、水洗、乾燥させて固体の回収樹脂を得た。

【0031】

該回収樹脂中のPGAの残存量を測定するために、5%の苛性ソーダ水溶液中に、85℃で、2時間、浸漬した。該樹脂の赤外吸収スペクトルの測定からはPET由来の吸収のみが観測され、また5%苛性ソーダ溶液中にはグリコール酸は検出されなかった。

【0032】

[実験例2]

実験例1と同様にして得られた直後のボトルを2cm角程度に破碎後、PGA（層）を取り出してカールフィッシャー水分計により水分量を測定したところ、0.2重量%であった。

【0033】

この破碎されたボトル片を、1.5%の苛性ソーダ水溶液中、85℃で、15分間洗浄した。濾別後、水洗、乾燥させて固体の回収樹脂を得た。

【0034】

該回収樹脂中のPGAの残存量を測定するために、5%の苛性ソーダ水溶液中に、85℃で、2時間、浸漬した。5%苛性ソーダ水溶液中にはグリコール酸が認められ、そのグリコール酸量からPGA量を算出した結果、成形ボトル中に存在したPGAのおよそ2%が残存していた。

【0035】

[実験例3]

実験例1と同様にして得られた直後のボトルを2cm角程度に破碎後、60℃の温水に36時間、浸漬した。PGA（層）を取り出してカールフィッシャー水分計により水分量を測定したところ、1.5重量%であった。

【0036】

この破碎されたボトル片を、1.5%の苛性ソーダ水溶液中、85℃で、15分間洗浄した。濾別後、水洗、乾燥させて固体の回収樹脂を得た。

【0037】

該回収樹脂中にはグリコール酸は検出されなかった。

【産業上の利用可能性】

【0038】

上述したように、本発明の主原料樹脂層に加えて脂肪族ポリエステル樹脂層を有する積層成形物のリサイクル法によれば、ボトル等の積層成形物における例えばPET等の主原料樹脂の回収において、積層成形物の破碎物を、一旦加湿雰囲気中において、脂肪族ポリエステル樹脂層の加湿を行うという簡単な工程を導入することにより、主原料樹脂の回収のための主要処理工程であるアルカリ水洗浄工程の誘導期間を短縮し、回収工程全体を合理化することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 主原料樹脂層に加えて脂肪族ポリエステル樹脂層を有するボトル等の積層成形物における例えばPET等の主原料樹脂の回収において、主要処理工程であるアルカリ水洗浄工程の誘導期間を短縮し、回収工程全体を合理化する。

【解決手段】 主原料樹脂層に加え、脂肪族ポリエステル樹脂の少なくとも一層を含む積層構造を有する成形物を破碎し、該破碎物を加湿雰囲気中に貯蔵して脂肪族ポリエステル樹脂（層）の水分量が0.5重量%以上となるように調整し、その後、該破碎物をアルカリ水で洗浄して脂肪族ポリエステル樹脂層を取り除いて、主原料樹脂層を回収する積層成形物のリサイクル方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 9 2 4 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 1 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号

氏 名

呉羽化学工業株式会社